

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-203463

⑮ Int. Cl.⁴
G 03 G 9/08識別記号 庁内整理番号
7381-2H

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 トナー

⑯ 特 願 昭60-45665

⑰ 出 願 昭60(1985)3月6日

⑱ 発 明 者 町 田 純 二 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタ
カメラ株式会社内⑲ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会社 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル
社

⑳ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

トナー

2. 特許請求の範囲

1. バインダー樹脂および着色剤を含有するトナーにおいて、黒色顔料として活性炭を含有することを特徴とするトナー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はトナー、特に電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電潜像を現像するためのトナーに関する。

(発明の背景)

一般に、電子写真複写機やレーザープリンターにおいて使用される静電潜像現像用トナーは主として着色剤と熱可塑性バインダー樹脂とを含有している。この着色剤、特に黒色着色剤にはカーボンブラックが多く使用されている。カーボンブラックは表面電気抵抗が低いために、凝集性が高く、前記トナー組成物を粉砕して所定の粒径のトナー

を製造する際にカーボンブラックが十分分散されない結果になる。着色剤の分散性が悪いと、帯電性が不安定になり、トナーの飛散が多くなる。また、画質のキメが悪くなったりハーフトーン部のムラが生じる。画質を改良するためにはトナーの粒径を小さくすればよいが、粒径を小さくすればトナーの流動性、耐熱性等に問題が生じるとともに、このようなトナーを生産するには工業的に克服すべき種々の困難点が存在する。

特に、上述の欠点はオイルレス定着方式でオフセットを防止のために樹脂のゲル化成分を多くしたりまたは分子量分布を広くしたりする場合に、着色剤(カーボンブラック)の分散性が悪くなる傾向が増す。

従って前記カーボンブラックに代わる分散性のよい材料が要望されているが、価格面、取り扱い面、粒径面、他の成分との混合性等の点からカーボンブラックがいまなお使用されている。

(発明の目的)

本発明は前記カーボンブラックに代わる分散性

のよい材料を提供する。

(発明の構成)

すなわち本発明は、バインダー樹脂および着色剤を含有するトナーにおいて、黒色顔料として活性炭を含有することを特徴とするトナーを提供する。

本発明ではカーボンブラックの代わりに活性炭を用いることを特徴とする。活性炭は表面電気抵抗が高く、凝集性が低いのでカーボンブラックに比べて分散性がよくなる。分散性がよくなると、帯電性のバラツキがなくなり、トナーの飛散もなくなる。さらに、画質のキメの階調再現性、細線再現性もよくなり、ハーフトーン部のムラも生じない。

本発明に用いる活性炭はやしがら、木炭などのいずれの活性炭を用いてもよい。活性炭の粒径は約 5μ 以下が好ましい。活性炭には表面に多数の細孔があいているがこの数等に特に限定はない。また、活性炭は市販のものを前処理を行わずそのまま使用することができる。

れているものであればいかなるものを用いてもよい。バインダー樹脂の例としてはビニル重合樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、それらの混合物等を用いてもよい。

ビニル重合樹脂としては、スチレン、メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 β -メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルナフタレン等のスチレン芳香族ビニルモノマーとカルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、グリシジル基等の官能基を有するビニルモノマーとの共重合物またはこれら官能基を有するモノマー同志の共重合物が例示される。官能基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレートおよびこれらに対応するメタクリレート；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレートおよびこれ

活性炭は従来のカーボンブラックと併用しても本発明の効果が十分得られる。活性炭は着色剤中に少なくとも50重量%配合すれば本発明の効果が十分認められる。従って、活性炭の他に従来のカーボンブラックおよびその他の着色剤を共に用いてもよい。カーボンブラックとしては、例えば、ファーンズブラック、チャネルブラック、アセチレンブラック等が例示される。使用し得る他の着色剤の例としては、鉄黒、酸化第二銅、二酸化マンガ、アリニンブラック等があるが、いずれも無公害で着色力を有すれば有機無機を問わずこれらに限定されるものではない。

活性炭の添加量はバインダー樹脂の1~20重量部、好ましくは5~15重量部である。1重量部以下であるとトナーの着色力が弱いという欠点を有する。20重量部を超える量の添加は、帯電性が悪くなり、トナーの熔融粘度も高くなる。また、定着性が悪くなる。

本発明トナーに使用されるバインダー樹脂は、従来からトナー用のバインダー樹脂として使用さ

らに対応するメタクリレート；N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジメチルアミノブチルアクリレート、およびこれらに対応するメタクリレート；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等があるが、カルボキシ基、アミノ基(1級~4級を含む)、ヒドロキシ基、グリシジル基を含むビニルモノマーであれば上記のモノマーに限定されるものではない。またこれらのモノマーに加えて、官能基を有さないビニルモノマー、例えば塩化ビニル、ブチレン等のビニルモノマーおよび/または酢酸ビニル等のエステル結合を有するビニルモノマーを併用してもよい。

特に好ましい樹脂は、アミノ基およびヒドロキシ基を同時に含むポリマーでこれには、芳香族ビニルモノマーとアミノ基を有するビニルモノマーとヒドロキシ基を有するビニルモノマーとの共重合体がある。また1分子中にアミノ基とヒド

ロキシ基を有するビニルモノマーを用いてもよいし、アミノ基を有するポリマーとヒドロキシ基を有するポリマーをブレンドして使用してもよい。

本発明に使用し得る熱可塑性ポリエステル樹脂としては、特開昭57-37353号公報にあるようなビスフェノール型のポリエステル、特開昭59-204848号公報にあるようなロジングリシジルエステル型のポリエステルやポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルなどエステル結合を有するものが適しているが、これには限定されない。また必要に応じて多価アルコールや多価カルボン酸などを併用することにより架橋させたものを用いることが可能である。尚、本発明の熱可塑性樹脂としてポリエステル樹脂以外のものが使用される場合においては、そのゲル化密度が5重量%以上、より好ましくは10～50重量%の範囲にあることが好ましい。

また、上記ポリエステルとスチレンまたはスチレン・アクリル系の樹脂との併用も可能である。

る。

(発明の効果)

本発明のトナーは活性炭の分散性がよいために、帯電の立ち上がりがよく、トナーの飛散が少ない。また画質のキメの階調再現性、細線再現性がよく、ハーフトーン部のムラが生じない。また活性炭の食品添加用にも使用されているので安全性の面でも全く問題がない。また活性炭を用いることにより画質のキメが良くなるので、トナー粒径を必要な範囲まで大きくすることができ、粉砕等の製造面でも利点を有する。

(実施例)

本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。実施例中、部および%は特に指示しない限り重量に基づく。

実施例1

以下の成分を用いて静電潜像現像用トナーを得た。

本発明のトナーには、上記着色剤とバインダー樹脂の他に、帯電制御剤、オフセット防止剤等を含んでもよい。帯電制御剤の例としては、例えば、正の帯電性をトナーに付与する代表的なものとして、ニグロシン系オイルブラック、クリスタルバイオレットなどの油溶性染料が、または負の帯電性を付与する代表的なものとしてバラチン染料、オラゾール染料などの金属錯塩染料が夫々挙げられる。またオフセット防止剤の例としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン等が挙げられる。

上記添加物の添加量は特に限定的ではないが、樹脂成分100重量部に対し、2～7重量部の割合で用いるのが好ましい。

本発明トナーは上記種々の成分を混合した組成物をよく混合した後、さらに十分均一になるまで混合した後混練りをし、次いで冷却し、ジェット粉砕機等の粉砕機で粉砕し分級により取り去り、粒径5～25 μ 、平均粒径12.5 μ のトナーを得

| 成 分 | 重量部 |
|---|-----|
| 熱可塑性ポリエステル樹脂 (酸価:20.3KOH/g、軟化点123.5℃、 ガラス転移点:68.3℃) | 100 |
| 活 性 炭 ¹ | 6 |
| オフセット防止剤用添加剤 ² | 3 |
| 帯電制御剤 ³ | 2 |

¹ 武田薬品工業社から白鷺A-1として市販。

² 三洋化成工業株式会社からビスコールTS-200として市販の酸化型ポリプロピレン。

³ 保土ヶ谷化学工業社からスピロンブラックTRHとして市販。

前記組成の原料をヘンシェルミキサーでよく混合した後混練りし、冷却後粗粉砕し、さらにジェット粉砕機で微粉砕した後、分級し粒径4～20 μ 、平均粒子径11.5 μ のトナー(1)を得た。得られたトナーに、疎水化シリカR972(日本アエロジル社製)0.2重量%を添加し、攪拌することにより表面処理を行なった。

実施例2

以下の成分を用いて、トナーを調製した。

| 成 分 | 重量部 |
|---------------------------------------|-----|
| 熱可塑性スチレン-アクリル共重合樹脂(軟化点130℃、ガラス転移点65℃) | 100 |
| 実施例1の活性炭 | 5 |
| オフセット防止用添加剤 [*] | 5 |
| 実施例1の帯電制御剤 | 4 |

^{*} 三洋化成工業株式会社からビスコール660 Pとし市販。

前記組成を実施例1と同様にして平均粒子径11.4 μ mのトナー(2)を得た。また同様に表面処理も行った。

比較例1

比較のため、着色剤としてカーボンブラックの粉を用いたトナーを調製した。

実施例1の組成において、活性炭の代わりにカーボンブラック(テグサ社からスペシャルブラック6として市販のカーボンブラック)を6重量部用いた以外は同じ成分組成で実施例1と同様に平均粒子径11.5 μ mのトナー(3)を得た。また同

各トナー50gをキャリア(スチレン-アクリル共重合樹脂を使用したバインダー型磁性キャリア;平均粒径35 μ m)450gとともに1lのポリエチレン性ボトルに入れ、250rpmの回転数で混合した時の帯電量を1時間後、3時間後、5時間後、10時間後にそれぞれ測定した。その結果を表-1に示す。

表-1

| トナー | 帯電量(μ c/g) | | | |
|---------|-----------------|------|-------|-------|
| | 1時間 | 3時間 | 5時間 | 10時間 |
| (1)実施例1 | -12.5 | -13 | -13 | -13.5 |
| (2) " 2 | -11.2 | -12 | -12.3 | -12.5 |
| (3)比較例1 | -8.1 | -9.8 | -10.5 | -8.5 |
| (4) " 2 | -7.1 | -6.8 | -7.5 | -8.2 |
| (5) " 3 | -7.3 | -7.7 | -8.1 | -7.5 |

以上の結果から、本発明による実施例1および2のトナーにおいて帯電量が安定している。

実施例2

上記のように調製された現像剤(1)~(5)をそれぞれ用いて(+)帯電性Se系感光体を用いた複写

機に表面処理も行った。

比較例2

本比較例においても同様に活性炭の代わりにカーボンブラックを用いてトナーを調製した。

実施例1の組成において活性炭の代わりにカーボンブラック(三菱化成工業株式会社からカーボンブラック #44として市販)を6重量部を用いた以外は同じ組成成分で同様にして平均粒子径11.4 μ mのトナー(4)を得た。また実施例1と同様に表面処理を行った。

比較例3

本実施例においても活性炭の代わりにカーボンブラックを用いてトナーを調製した。

実施例2の組成において活性炭の代わりにカーボンブラック(三菱化成工業株式会社からカーボンブラックMA-100として市販)を5重量部用いた以外は同じ成分組成で同様にして平均粒子径11.6 μ mのトナー(5)を得た。また同様に実施例2と同様に表面処理も行った。

実施例1

機(EP-650Zミノルタカメラ(株)社製)を用いて実写テストし、ハーフトーン部のキメの細かさ、階調再現性及び細線再現性夫々の評価を行ない表-2に示す評価結果を得た。

なお、前記複写機の定着はオイルレスタイプのテフロンコートされたアルミニウム製ローラを用いた定着装置を備えたものである。又、上記ハーフトーン部のキメの細かさの評価は目視により、階調再現性の評価は、コダック社製グレースケル20段Q-13を用いることにより、そして、細線再現性の評価はデータクエスト社製チャートAR-4を用いることにより夫々行なった。

表-2 実写画像の評価

| トナー | キメ | 階調再現性(段) | 細線再現性(本/mm) |
|---------|----|----------|-------------|
| (1)実施例1 | ◎ | 11 | 9.0 |
| (2) " 2 | ◎ | 11 | 9.0 |
| (3)比較例1 | × | 5 | 5.6 |
| (4) " 2 | × | 5 | 5.6 |
| (5) " 3 | × | 7 | 6.3 |

キメの判定: ◎ 極く均一、× ムラが多い
 階調再現性の判定: グレースケールの2段目
 が現像再現されるような状態で複写機
 を作動したもので7段以上のものは優
 れたものとして評価
 細線再現性の判定: 6本/mm以上のものは優れ
 たものとして評価

以上の結果から、本発明によるトナー(実施例
 1および実施例2)においては、階調再現性およ
 び細線再現性においても優れているばかりかキメ
 の細かさにおいても優れていることが明らかであ
 る。

実施例3

本実施例は活性炭の適性粒径範囲を定める例を
 示す。

実施例1の組成において活性炭の平均粒子を1
 0 μ m、7.5 μ m、10 μ mに変えた以外は実施例
 1と同じ組成・方法でトナー(6)、(7)、(8)を得
 た。

得られたトナーを実験例1と同様に10時間後

示す。

実施例1の組成において、活性炭の添加量を5
 重量部、8重量部、10重量部、15重量部、2
 0重量部、25重量部に変えた以外は実施例1と
 同じ方法・組成でトナー(9)、(10)、(11)、(12)、
 (13)、(14)を得、実験例1と同様の方法で10時
 間後の帯電量を測定した。結果を表-4に示す。

表-4

| トナー | 帯電量(μ c/g) 10時間後 |
|------|--------------------------|
| (1) | -13 |
| (9) | -13.5 |
| (10) | -11.9 |
| (11) | -11.2 |
| (12) | -10.4 |
| (13) | -8.1 |
| (14) | -6.8 |

以上の結果から、活性炭の添加量は5重量部か
 ら15重量部の範囲では帯電性は安定しているが、
 15重量部以上添加したトナー(13)、(14)は帯電性

の帯電量を測定した。また、実験例2と同様の機
 械を用いて実写試験を行い、カブリおよびフィル
 ミングの発生の有無を調べた。

表-3

| トナー | 活性炭粒径 (μ m) | 帯電量(μ c/g) 10時間後 | カブリ発生 | フィルミ ング発生 |
|-----|---------------------|--------------------------|--------------|--------------|
| (1) | 4.5 | -13 | 5万枚 発生なし | 5万枚 発生なし |
| (6) | 1.0 | -13.8 | " | " |
| (7) | 7.5 | -12.6 | 4万枚で 若干有り | 3万枚で 若干発生 |
| (8) | 10.0 | -10.1 | 1万枚 で発生 | 7500枚 で発生 |

表-3から平均粒子径が5 μ m未満のものを用
 いたトナー(1)、(6)では、帯電の立ち上がりも良
 く、カブリ、フィルミングも良好であるが、5
 μ mを超えるものを用いたトナー(7)、(8)ではカ
 ブリ、フィルミングが発生する。従って、活性炭
 の平均粒径は5 μ m以下が適当である。

実施例4

本実施例は活性炭の適正添加量範囲を示す例を

が低く又カブリ、トナー飛散が多い。又実施例4
 の組成において、活性炭1重量部、2重量部、4
 重量部にカーボンブラックMA-8(三菱化成工
 業(株)社製)をそれぞれ1重量部を添加したトナ
 ー(15)、(16)、(17)を得た。このトナーを実験
 例2と同様に実写試験を行い、キメの細かさ、階
 調再現性および細線再現性を調べた。結果を表-
 5に示す。

表-5

| トナー | キメ | 階調再現性 (段) | 細線再現性 (本/mm) |
|------|-----|--------------|-----------------|
| (15) | × | 5 | 5.7 |
| (16) | ◎~○ | 10 | 8.5 |
| (17) | ◎ | 11 | 9.0 |

特許出願人 ミノルタカメラ株式会社

代理人 弁理士 青山 藤 ほか2名

